

Kitayama
Hisao

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-183084

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

F 2 8 F 19/04

F 2 8 F 19/04

Z

C 0 9 D 171/10

C 0 9 D 171/10

181/04

181/04

181/06

181/06

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-355241

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 北川 尚男

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 岡野 嘉宏

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

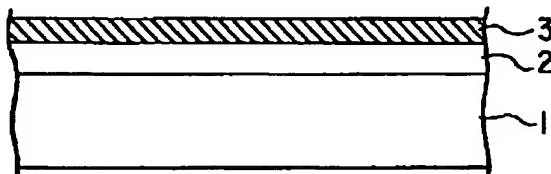
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

(54) 【発明の名称】 熱交換器

(57) 【要約】

【課題】 耐酸性、耐熱性および耐露点腐食性に優れかつ低コストである樹脂被覆金属部材を用いた熱交換器を提供する。

【解決手段】 ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂に10～50重量%の無機添加物が配合された樹脂組成物からなる保護層(3)がプライマー層(2)を介して表面に被覆された金属部材(1)を用いることを特徴とする熱交換器。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂に10～50重量%の無機添加物が配合された樹脂組成物からなる保護層がプライマー層を介して表面に被覆された金属部材を用いることを特徴とする熱交換器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱交換器に関し、特に、耐久性および信頼性に優れた熱交換器に関する。

【0002】

【従来の技術】給湯機や瞬間湯沸かし器などに使用されている熱交換器は、通常、その金属部材、特に熱交換パイプの表面に、耐酸性、耐熱性などに優れた被覆層が形成されることで、耐久性および信頼性が向上されている。

【0003】従来、熱交換器または金属部材の表面に被覆層を形成する方法として、様々な方法が提案されてきた。例えば、特開昭58-123096号には、金属超微粉入り無機質ポリマーをバインダーとして、耐熱性塗料を熱交換器の母材表面にコーティングする方法が提案されている。また、特開昭59-1948号には、バインダーに黒鉛を分散剤とともに混合した塗料を熱交換器の表面にコートする方法が提案されている。また、特開昭59-122847号には、無機ポリマーのバインダーにチタン有機化合物を混合した塗料を熱交換器の表面に塗布する方法が提案されている。さらに、特開平4-308746号には、鋼管の表面をプラスト処理で粗面化し、その上にエポキシ系プライマーを介してエポキシフェノール樹脂またはフェノール樹脂系塗料を塗装する方法が、従来技術として開示されている。

【0004】また、特開昭62-209289号には、鋼管表面にNi、CrおよびMoからなる群より選ばれた金属をメッキし、その上にクロメート処理層を介してポリフェニレンサルファイド樹脂層を被覆する方法が提案されている。また、特開平4-308746号には、鋼材表面に金属溶射を島状に行い、その上にポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、またはポリフェニレンサルファイドの樹脂層を積層する方法が提案されている。また、実開昭62-180233号には、構造材表面に無機ライニングを形成し、その上にフッ素樹脂層を設ける方法が提案されている。さらに、特開平4-86254号には、金属体面に金属アルコキシドによる処理を行い、その上に熱可塑性樹脂層を設ける方法が提案されている。

【0005】上述の方法のうち、特開昭58-123096号、特開昭59-1948号、特開昭59-122847号で提案されている方法および特開平4-308

746号に開示されている方法では、形成された被覆層の耐露点腐食性が低いという問題があった。

【0006】露点腐食とは、水蒸気、SO₂ およびHClを含む環境下において、金属部材表面に結露した水にSO₂ やHClが溶け込んで酸が生じ、その結果、被膜にフクレや割れが発生して著しい腐食が生じることを言う。上述の特開昭58-123096号～特開平4-308746号に提案または開示された方法による被覆層は、水蒸気、SO₂ およびHClを含む環境下において金属部材に対する密着性が低いため、耐酸性および耐フクレ性が低くなり、耐露点腐食性が低かった。また、被覆層自体の耐酸性、耐熱性も不十分であり、耐露点腐食性を低くしていた。

【0007】特開平62-209289号、特開平4-308746号、実開昭62-180233号、および特開平4-86254号で提案されている方法においては、形成された樹脂層の密着性が高く樹脂層自体も耐酸性、耐熱性が高いために耐露点腐食性は高かったが、高コストであるという問題があった。つまり、密着性を高めるために、樹脂被覆前に金属メッキ、金属溶射、無機ライニング、または金属アルコキシドによる表面処理を金属部材に対して行うために、高コストであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐酸性、耐熱性および耐露点腐食性に優れた低コストである樹脂被覆金属部材を用いた熱交換器を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明においては、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）樹脂、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂、PES（ポリエーテルサルホン）樹脂およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂に10～50重量%の無機添加物が配合された樹脂組成物からなる保護層がプライマー層を介して表面に被覆された金属部材を用いることを特徴とする熱交換器が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照して詳細に説明する。図1に、本発明に係る熱交換器に用いる樹脂被覆金属部材の概略断面図を示す。

【0011】図1において、金属部材1の表面には、まず金属部材1の表面酸化を抑えるためのプライマー層2が形成され、このプライマー層2の表面に樹脂組成物からなる保護層3が被覆されている。

【0012】金属部材1としては、例えば、鉄鋼、ステンレス鋼などが挙げられる。プライマー層2としては、特に限定はされないが、例えば、クロメート被膜、エポキシ樹脂被膜、フェノール樹脂被膜、ポリイミド樹脂被膜などが挙げられ、その厚みは、例えば3～20μmで

ある。

【0013】本発明においては、保護層3を構成する樹脂組成物として、PEEK樹脂、PPS樹脂、PES樹脂およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂に10～50重量%、好ましくは20～40重量%の無機添加物が配合されたものを用いる。無機添加物としては、例えば、ガラス、金属酸化物、カーボンなどが挙げられる。

【0014】配合する無機添加物が10重量%を下回るか、または50重量%を上回ると、樹脂組成物の金属材料1に対する密着性が低下する。さらに、無機添加物が10重量%を下回るときには、保護層3の表面にフクレが発生する。

【0015】保護層3の厚みとしては、100～1500 μ m、好ましくは200～1000 μ mである。PEEK樹脂、PPS樹脂、PES樹脂およびフッ素樹脂は、それぞれ耐酸性および耐熱性の高い熱可塑性樹脂である。従って、これらの樹脂を表面に被覆することにより、樹脂被覆金属材料の耐酸性および耐熱性を高めることができる。

【0016】樹脂に無機添加物を配合することで、プライマー層2が施された金属材料1と保護層3との間の密着性を容易に向上させることができる。密着性が向上する理由は、無機添加物の配合により、プライマー層2が施された金属材料1と保護層3との界面で残留応力が発生することを抑えられるためである。金属材料1と保護層3を構成する樹脂組成物との間の熱膨張係数は異なるため、保護層3の焼き付け温度から室温まで冷却する間に、プライマー層2が施された金属材料1と保護層3の界面に残留応力が発生する。この残留応力は、金属材料1と保護層3との間の密着性を低下させる。しかし、上述のように無機添加物を配合することで、この残留応力の発生が抑えられ、密着性が向上する。

【0017】このように、密着性が向上する結果、耐酸性および耐フクレ性を高めることができる。その結果、熱可塑性樹脂自体の優れた耐酸性、耐熱性ともあいまって、樹脂被覆金属材料としての耐露点腐食性を高めることができる。

【0018】本発明においては、低コストで樹脂被覆金属材料を得ることができる。その理由は、無機添加剤を配合するだけで容易に高い密着性が得られるため、樹脂被覆前に金属溶射や金属アルコキシドなどを用いた特別な表面処理を行う必要がないからである。

【0019】また、無機添加物には、環境中の腐食成分である水蒸気やガスなどが保護層3の膜厚方向へ浸透することを抑える働きもある。以上のように、耐酸性、耐熱性および耐露点腐食性に優れた低コストの樹脂被覆金属材料を得ることができる。

【0020】次に、図1に示した樹脂被覆金属材料の形成方法を説明する。まず、鉄鋼などの金属材料1の表面

にブラスト処理を行う。これは、金属材料の表面を洗浄化するとともに粗面化して本発明の樹脂組成物との密着性を高めるためであり、当該技術分野においては良く知られた技術である。ブラスト処理は、サンド、スチールグリッド、スチールショット、銅スラグ、風砕スラグ

(高炉スラグ)などを用いて行うことができる。ブラスト処理の結果、金属材料1の表面を10点平均粗さで5～100 μ m、好ましくは20～40 μ mの範囲で粗面化する。平均粗さが5 μ mより小さいと、樹脂組成物の十分な密着性が得られにくく、100 μ mを超えると樹脂組成物を被覆した後に保護層3の表面に凹凸が残る。

【0021】ブラスト処理した表面に脱脂処理を行う。脱脂処理は、当該技術分野で良く知られた方法で行うことができる。脱脂処理した金属材料1の表面に、プライマー層2を形成する。プライマー層2を形成する方法は特に限定はされないが、例えば、クロム酸を含む溶液を用いたクロメート処理によってクロメート被膜を形成する方法、または、エポキシ系、ポリエステル系、フッ素系、シリコン系等、ポリウレタン系、フェノール樹脂系、ポリイミド系の合成樹脂に、金属酸化物、ガラス、カーボンなどの顔料との添加物を配合し、必要に応じて溶剤を添加した樹脂膜を形成する方法などが挙げられる。

【0022】プライマー層2の表面に保護層3を被覆する。被覆は、本発明の樹脂組成物を塗布して焼き付けた後、冷却して行う。焼き付け温度は、通常、PEEK樹脂の場合に約380～430℃、PPS樹脂の場合に約350～400℃、PES樹脂の場合に約380～420℃、フッ素樹脂の場合に約310～420℃である。焼き付け時間は、通常、約10～60分である。

【0023】焼き付けた後の冷却は徐冷が好ましい。その理由は、焼き付け温度(特に400℃以上)から急冷すると、保護層3にクラックが入ったり、表面に細かいしわが入ることがあるからである。徐冷の途中でアニール処理を行うことが、さらに好ましい。細かいアニール条件は使用する樹脂に応じて異なるが、アニール温度として例えば150～200℃を用いることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を、図1を参照して具体的に説明する。

(実施例1)金属材料1である外径38mm ϕ の鋼管の外面にブラスト処理を行い、その表面にクロメート処理液を用いてプライマー層2を形成した。そして、プライマー層2の表面に、PEEK樹脂にガラスフレークを配合した樹脂組成物を被覆して保護層3を形成し、樹脂被覆鋼管を作製した。PEEK樹脂組成物の被覆は、まず400℃×20分の条件で焼き付けをし、その後、20℃/分よりも遅い冷却速度で徐冷することにより行った。PEEK樹脂組成物に配合するガラスフレークの割合を10、20、30、40、50、60重量%と変

え、それぞれの配合割合において樹脂被覆鋼管を作製した。

【0025】(実施例2) PEEK樹脂の代わりにPPS樹脂を使用し、焼き付け条件を380℃×20分とした以外は、実施例1と同じ条件にて、樹脂被覆鋼管を作製した。

【0026】(実施例3) PEEK樹脂の代わりにPES樹脂を使用し、焼き付け条件を400℃×20分とした以外は、実施例1と同じ条件にて、樹脂被覆鋼管を作製した。

【0027】(比較例1) PEEK樹脂にガラスフレークを配合しなかったこと以外は、実施例1と同じ条件にて、樹脂被覆鋼管を作製した。

【0028】(比較例2) PPS樹脂にガラスフレークを配合しなかったこと以外は、実施例2と同じ条件にて、樹脂被覆鋼管を作製した。

【0029】(比較例3) PES樹脂にガラスフレークを配合しなかったこと以外は、実施例3と同じ条件にて、樹脂被覆鋼管を作製した。

【0030】実施例1～3および比較例1～3において 20 作成したそれぞれの樹脂被覆鋼管を用いて熱交換器を製*

* 作した。各熱交換器を作動させ、それぞれの樹脂被覆鋼管の管内面には60℃の温水を循環させ、管外面は200℃、20重量%の水蒸気に1000ppmのHClおよび100ppmのSO₂を含む環境にさらして、1ヶ月間動作させた。熱交換器の動作停止後、樹脂被覆鋼管に対してJISK-5400基盤目試験を行って、保護層3の密着性を動作前と1ヶ月動作後の間で比較した。

【0031】基盤目試験では、保護層3に2mm間隔で縦横それぞれ4本の傷線を、金属部材1の表面に達するようにカッターナイフで入れる。このようにして基盤目状に切断された保護層3の被膜を粘着テープで引き剥がし、残存した基盤目の数から、密着性を評価する。保護層3の全く剥がれない状態を点数10点とし、剥がれが増加するにつれて、8点、6点、4点、2点、0点とする。8点以上を、実用上問題ないとし、6点以下を不良と評価する。

【0032】また、1ヶ月動作後に保護層3の表面形状を観察してフクレの発生の有無を確認した。試験の結果を表1～3に示す。

【0033】

【表1】

表1 本発明に係るPEEK樹脂被覆鋼管を用いた熱交換器の試験結果

| 熱交換器 | ガラスフレーク (重量%) | 動作前評価 | 1ヶ月動作後評価 | | |
|------|------------------|-------|----------|-------|------|
| | | 基盤目試験 | 基盤目試験 | 表面形状 | 総合評価 |
| 比較例1 | 0 | 4 | 0 | フクレ発生 | 不良 |
| 実施例1 | 10 | 8 | 8 | 異常なし | 良 |
| | 20 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 30 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 40 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 50 | 8 | 8 | 異常なし | 良 |
| | 60 | 6 | 6 | 異常なし | 不良 |

【0034】

※ ※【表2】

表2 本発明に係るPPS樹脂被覆鋼管を用いた熱交換器の試験結果

| 熱交換器 | ガラスフレーク (重量%) | 動作前評価 | 1ヶ月動作後評価 | | |
|------|------------------|-------|----------|-------|------|
| | | 基盤目試験 | 基盤目試験 | 表面形状 | 総合評価 |
| 比較例2 | 0 | 4 | 2 | フクレ発生 | 不良 |
| 実施例2 | 10 | 8 | 8 | 異常なし | 良 |
| | 20 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 30 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 40 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 50 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 60 | 10 | 6 | 異常なし | 不良 |

【0035】

★ ★【表3】

表3 本発明に係るPES樹脂被覆鋼管を用いた熱交換器の試験結果

| 熱交換器 | ガラスフレーク (重量%) | 動作前評価 | | | |
|------|------------------|-------|-------|-------|------|
| | | 基盤目試験 | 基盤目試験 | 表面形状 | 総合評価 |
| 比較例3 | 0 | 6 | 6 | フクレ発生 | 不良 |
| 実施例3 | 10 | 8 | 8 | 異常なし | 良 |
| | 20 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 30 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 40 | 10 | 10 | 異常なし | 良 |
| | 50 | 10 | 8 | 異常なし | 良 |
| | 60 | 8 | 6 | 異常なし | 不良 |

【0036】表1～3の結果から明らかなように、比較例1～3において、ガラスフレークが0重量%では、全ての種類の樹脂について保護層3の表面にフクレが発生し不良と評価される。また、実施例1～3において、ガラスフレークが60重量%では、全ての種類の樹脂について、保護層3の密着性が低いために基盤目試験で6と評価され、やはり、不良と評価される。一方、実施例1～3において、ガラスフレークが10～50重量%の範囲では、全ての種類の樹脂について、良と評価される結果が得られている。従って、この範囲において最適な樹脂被覆鋼管が得られることが分かる。

【0037】

【発明の効果】上述の通り、本発明によれば、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1種類の熱可塑性樹脂に10～50*

*重量%の無機添加物が配合された樹脂組成物からなる保護層がプライマー層を介して表面に被覆された金属部材は、耐酸性、耐熱性に優れ、また、樹脂と金属部材との間の密着性が高いため耐露点腐蝕性にも優れ、さらに低コストで作製できる。そのため、この金属部材を熱交換器に、特に熱交換器で用いられている部品のうちで最も腐食の大きい熱交換パイプに用いることで、熱交換パイプの耐酸性、耐熱性および耐久性を向上させることができ、ひいては、熱交換器自体の耐久性および信頼性を優れたものにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る樹脂被覆金属部材の概略断面図。

【符号の説明】

- 1…金属部材
- 2…プライマー層
- 3…保護層

【図1】

